Title	レオロジーの幾何学的研究-III : 孤立鎖粘弾性論
Author(s)	池田, 恵
Citation	物性研究 (1969), 12(4): 245-256
Issue Date	1969-07-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/87174
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

レオロジーの幾何学的研究 ー Ⅲ

ー 孤立鎖粘弾性論 ー

東大工　池田　恵

（6月16日受理）

§1. まえがき

レオロジーの幾何学的研究の筋書きは，前論文[1),2),3)]でのべてきたところであるが，今一つ具体的な問題として，孤立鎖の形態と運動状態について考えてみたい。網目構造が局所標構の方法を用いて微視的な内部構造の変形を論ずるのに典型的なモデルを提供していたのに対し，[3)]孤立鎖は高分子溶液中の高分子の形態的特徴が注目され，それが粘性流体中に浸された時に如何なる運動を呈するかを考察するものである。文献 4）の如く，網目構造の結合点を孤立鎖各要素に対応させてやれば，固有 mode 分解が孤立鎖の形態とその運動状態の問題に帰着されることになる。

§2. モデルの本質

従来，統計力学的には Rouse ー model が用いられ，孤立鎖を monomer（単量体，要素）が弾性バネで結ばれた珠数玉模型を考え，それを粘性流体に浸した時に各要素に如何なる力が作用するかを考えるわけで，代表的なものとしては Zimm の理論[5)]があげられる。又，別の観点から興味をひくものに，孤立鎖を一つの統合空間とみなし，自由度の性格のちがいから物理的に部分空間に分解して各要素への作用力を考えているものに文献 6）の取扱いがある。この両者は，しかしながら，結局同じ扱いに帰着されることが後でのべられる。さて，我々の立場での扱いの本質的なことは，レオノーム幾何学体系としての把握から統一的に，各要素の運動方程式というものが二次の order の「道」（paths）の方程式で与えられることであり，しかも，文献 4）などで特徴的に表わされている相対的変形あるいは相対的速度が派生すること，即ち非ホロノーム性が出現することであり，それは孤立鎖のもつ内部自由度に帰因していることの把握へ至らしめるものである。

§３．幾何学的記述

まず，一本の孤立鎖の各要素の位置ベクトルを適当な原点からみて，$\mathbf{X}^{(i)}$（$i=1,\cdots,N$；要素の番号）で表わすと，これらは$\{(i)\}$一系なる粒子系を構成することとなり，N次元空間を構成することになるが，その$\mathbf{X}^{(i)}$の空間成分を空間座標系(κ)－系からみて，$(x^{(i)\kappa})$（$\kappa=1,2,3$）の如くに表わすことにする。つまり，ここでは二つの系を同時に考えることになり，二つの座標変換を別々に取扱わねばならなくなる。今までのべてきた意味での変形は(κ)－系についてのものであり，それを（$\kappa=1,2,3$）にわたって加えて一つのベクトルとしてまとめたものが$\{(i)\}$－系についてのものとなる。形式的には，二次の order の道の幾何学の表現と同一であり，[7] (i)－要素の運動方程式は，前論文[2]にものべた如く，

$$\ddot{x}^{(i)\kappa}+\sum_{(k)}\sum_{(j)}\Gamma^{(i)\kappa}_{(k)\mu(j)\lambda}\dot{x}^{(j)\lambda}\dot{x}^{(k)\mu}+\sum_{(j)}\Gamma^{(i)\kappa}_{(j)\lambda}\dot{x}^{(j)\lambda}=F^{(i)\kappa}\tag{3.1}$$

とかける。但し dot(•) は時間微分，$F^{(i)\kappa}$は作用力，$\Gamma^{(i)\kappa}_{(k)\mu(j)\lambda}$，$\Gamma^{(i)\kappa}_{(j)\lambda}$は接続係数である。（3.1）は最も一般的な表現であり，(i)－要素に働く力$\mathbf{F}^{(i)}$からこの様な形の運動が起ってくることをのべているわけであるが，各々の接続係数は他要素からの作用を表わすための一種の抵抗係数である。そこで，今，簡単のために，(i)－要素のみに着目し，しかも我々が着目するのは通常の意味の(κ)－系に関する変形であるから，（3.1）を

$$\ddot{x}^{(i)\kappa}+\sum_{(k)}\Gamma^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}\dot{x}^{(i)\lambda}+\Gamma^{(i)\kappa}_{(i)\lambda}\dot{x}^{(i)\lambda}=F^{(i)\kappa}\tag{3.2}$$

に帰着させて考えていく。さて，この式から Zimm の理論[5]へ移行するためには，各要素について，κ－成分のみを抽出して列ベクトルをつくればよいわけで，

$$\mathbb{X}^{\kappa}\equiv\begin{pmatrix}x^{(1)\kappa}\\x^{(2)\kappa}\\\vdots\\x^{(N)\kappa}\end{pmatrix},\quad\mathbb{F}^{\kappa}\equiv\begin{pmatrix}F^{(1)\kappa}\\F^{(2)\kappa}\\\vdots\\F^{(N)\kappa}\end{pmatrix}\tag{3.3}$$

などとおくことによって（3.2）を，

$$\ddot{\mathbb{X}}^{\kappa} + \Gamma^{\kappa}_{\kappa\kappa} \dot{\mathbb{X}}^{\kappa} \dot{\mathbb{X}}^{\kappa} + \Gamma^{\kappa}_{\kappa} \dot{\mathbb{X}}^{\kappa} = \mathbb{F}^{\kappa} \tag{3.4}$$

と書き直してやればよい。又，文献 6) の立場は $\{x^{(i)\kappa}\}$ に基づく $\{(i)\kappa\}$ 一系空間を考えて，これを 3 N 次元の configuration — space と考え，実際の孤立鎖のもつ物理的条件から自由度を減らしてやった物理的部分空間が chain — space であると考えることに相当する。それは $\{(i)\}$ 一系空間であり，（3.3）ではなくて，

$$\mathbb{X}^{\kappa} \equiv \sum_{(i)=1}^{N} x^{(i)\kappa}, \quad \mathbb{F}^{\kappa} \equiv \sum_{(i)=1}^{N} F^{(i)\kappa} \tag{3.5}$$

などを総和をとったものを configuration — space の量と考えている。形式的には（3.3）と一致するから，我々の立場では同じ方針で扱えることになる。

さて，いずれにしても（3.2）から出発するわけであるが，幾何学的な座標変換というものが $\{(i)\kappa\}$ 一系では，レオノーム性を考慮に入れると一般に，

$$\delta x^{(i)\kappa} = \sum_{(j)} A^{(i)\kappa}_{(j)i}\,\delta x^{(j)i} \;;\; \delta x^{(i)\kappa} \equiv d x^{(i)\kappa} - \dot{x}^{(i)\kappa}\,dt \tag{3.6}$$

と表わせ，単なる (κ) 一系と (i) 一系の変換だけではなくなり，一種の extensors の形式をとることになり，粒子系 $\{(i)\}$ 一系自体の変換をも含ませた形で表わされてくる。しかし，前述のように，ここでは通常の変形 $A^{(i)\kappa}_{(i)j} \equiv A^{\kappa}_{j}$ のみに着目し，各要素の配置変化に相当した $\{(i)\}$ 一系についての変換はとり入れないことにする。それが，実は，（3.1）から（3.2）への移行であり，（3.6）を

$$\delta x^{(i)\kappa} = A^{(i)\kappa}_{(i)j}\,\delta x^{(i)j} \tag{3.7}$$

とかかせるものである。但し $\{(i)\}$ 一系の変換までとり入れた形の議論は，後の論文でふれるところの “vierbein 表式”[8] にまとめられると考えている。物理的には線素

$$d x^{(i)\kappa} \equiv x^{(i+1)\kappa} - x^{(i)\kappa} \tag{3.8}$$

は，$(i+1)$ 一要素と (i) 一要素の結合ベクトルを与え，レオノーム的には (3.7) が強ベクトルになっているわけである。前論文と同様にして，[1), 2)] 接続が，任意のベクトル $X^{(i)\kappa}$ に対しての共変微分

$$DX^{(i)\kappa} \equiv dX^{(i)\kappa} + \sum_{(k)} \Gamma^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} X^{(i)\lambda} \delta x^{(k)\mu} + \Gamma^{(i)\kappa}_{(i)\lambda} X^{(i)\lambda} dt \qquad (3.9)$$

によって導入され，共変微分商も同様にして

$$\left.\begin{aligned} \nabla_{(k)\mu} X^{(i)\kappa} &\equiv \partial_{(k)\mu} X^{(i)\kappa} + \Gamma^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} X^{(i)\lambda} \\ \nabla X^{(i)\kappa} &\equiv D_t X^{(i)\kappa} + \Gamma^{(i)\kappa}_{(i)\lambda} X^{(i)\lambda} \end{aligned}\right\} \qquad (3.10)$$

と定義される。ところで (3.2) については，二次の order の道の方程式

$$\ddot{x}^{(i)\kappa} + H^{(i)\kappa}(t, x^{(k)}, \dot{x}^{(k)}) = 0 \qquad (3.11)$$

から派生することが知られており，各接続係数も $H^{(i)\kappa}$ から一意的に決定されることが示されている。[7)] 実際に，物理的に与えられる方程式も一般的には (3.11) の形をしていて，これから幾何学的方法により，(3.2) を介して各々の接続係数，計量を決定していて，最終的に rheonomic geometry を構成すると考えられる。これが一般的な物理系の幾何学化の方針でもある。厳密には (3.11) に基づく道の幾何学そのものを用いればよいが，我々は統計力学的考察との比較検討を行なうために慣性項を無視し，かつ，線素としても $\delta x^{(i)\kappa}$ のみを独立変数として採用し $\delta \dot{x}^{(i)\kappa} \equiv \nabla(\delta x^{(i)\kappa})$ などは無視することにする。

さて，(3.11) と (3.2) を比較すると，

$$H^{(i)\kappa} \equiv \sum_{(k)} \Gamma^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} \dot{x}^{(k)\mu} \dot{x}^{(i)\lambda} + \Gamma^{(i)\kappa}_{(i)\lambda} \dot{x}^{(i)\lambda} - F^{(i)\kappa} \qquad (3.12)$$

とおけるが，物理的方程式 (3.11) から直ちにこのような対応が求められるとは考えられない。そこで，我々はここにおいて，逆に，物理的に与えられる $H^{(i)\kappa}$ から幾何学的な接続係数を決定することを考えていくという立場をとることにする。そのためにまず，$H^{(i)\kappa}$ を物理的考察により分解し，例えば，

$$\overset{(i)\kappa}{H}(t,x,\dot{x}) = -\overset{(i)\kappa}{f}(t,x) + r^{(i)\kappa}_{(i)\lambda}(t,x)\overset{\bullet(i)\lambda}{x}$$
$$+ \sum_{(k)} N^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}\overset{\bullet(i)\lambda}{x}\overset{\bullet(k)\mu}{x} + \cdots\cdots \qquad (3.13)$$

と実験的対応から展開できたとする。但し,

$$\left.\begin{aligned} r^{(i)\kappa}_{(i)\lambda} &\equiv \left[\overset{(i)\kappa}{H}{}_{,\dot{(i)}\lambda}\right]_{\dot{x}=0}, \quad \left({}_{,\dot{(i)}\lambda} \equiv \frac{\partial}{\partial \overset{\bullet(i)\lambda}{x}}\right) \\ N^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} &\equiv \left[\overset{(i)\kappa}{H}{}_{,\dot{(i)}\lambda\dot{(k)}\mu}\right]_{\dot{x}=0} \end{aligned}\right\} \qquad (3.14)$$

とおく。これらは一種の抵抗係数である。そこで,この展開の二次以上の項をすべてまとめて,

$$\overset{(i)\kappa}{H} \equiv -\overset{(i)\kappa}{f} + r^{(i)\kappa}_{(i)\lambda}\overset{\bullet(i)\lambda}{x} + \sum_{(k)} \Xi^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}\overset{\bullet(i)\lambda}{x}\overset{\bullet(i)\mu}{x} \qquad (3.15)$$

とおくことにすると,(3.13)との対応から

$$\Xi^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} \equiv N^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} + \Theta^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} \qquad (3.16)$$

なる新しい係数 $\Theta^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}$ が派生する。よって物理的には,(3.15)は

$$\overset{\bullet\bullet(i)\kappa}{x} + r^{(i)\kappa}_{(i)\lambda}\overset{\bullet(i)\lambda}{x} + \sum_{(k)} N^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}\overset{\bullet(k)\mu}{x}\overset{\bullet(i)\lambda}{x}$$
$$+ \sum_{(k)} \Theta^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}\overset{\bullet(k)\mu}{x}\overset{\bullet(i)\lambda}{x} = \overset{(i)\kappa}{f} \qquad (3.17)$$

とかけ,更にこの方程式を,$\overset{(i)\kappa}{f}$ なる力が作用しているところに新しく Θ に依存した力,即ち

$$\overset{(i)\kappa}{P}(t,x,\dot{x}) \equiv -\Theta^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}\overset{\bullet(k)\mu}{x}\overset{\bullet(i)\lambda}{x} \qquad (3.18)$$

がつけ加わった系の運動方程式であるとみなせば,

$$\overset{\bullet\bullet(i)\kappa}{x} + r^{(i)\kappa}_{(i)\lambda}\overset{\bullet(i)\lambda}{x} + \sum_{(k)} N^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} = \overset{(i)\kappa}{f} + \overset{(i)\kappa}{P} \qquad (3.19)$$

とかき直せる。しかし,ここにおいても $\overset{(i)\kappa}{P}$ は厳密に幾何学的な量であり,

物理的には，$P^{(i)\kappa}$ の結果，(3.19) 式が少しずつずれた形として把握され，それがみかけの物理的方程式 (3.11) に他ならないと考えられるから，こんどは $P^{(i)\kappa}$ を展開して

$$P^{(i)\kappa}(t,x,\dot{x}) \equiv P_0^{(i)\kappa}(t,x) + P^{(i)\kappa}_{(i)\lambda}(t,x)\dot{x}^{(i)\lambda} + \sum_{(k)} P^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}(t,x)\dot{x}^{(i)\lambda}\dot{X}^{(i)\mu} \tag{3.20}$$

とおいてやって (3.19) に代入すると，純粋に物理的な方程式として

$$\ddot{x}^{(i)\kappa} + (r^{(i)\kappa}_{(i)\lambda} - P^{(i)\kappa}_{(i)\lambda})\dot{x}^{(i)\lambda} + \sum_{(k)} (N^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} - P^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda})\dot{x}^{(i)\lambda}\dot{x}^{(k)\mu} = f^{(i)\kappa} + P_0^{(i)\kappa} \tag{3.21}$$

が得られ，各係数の $(t, x, \dot{x})$ への依存性が統一された形にまとめられる。この (3.21) 式が本質的に物理系を幾何学化した時の方程式となっていて，これが (3.2) と同等であると考えられるから，物理量の幾何学的対応として

$$\left.\begin{aligned} \Gamma^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} &\equiv N^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda} - P^{(i)\kappa}_{(k)\mu(i)\lambda}, \\ \Gamma^{(i)\kappa}_{(i)\lambda} &\equiv r^{(i)\kappa}_{(i)\lambda} - P^{(i)\kappa}_{(i)\lambda}, \\ F^{(i)\kappa} &\equiv f^{(i)\kappa} + P_0^{(i)\kappa} \end{aligned}\right\} \tag{3.22}$$

を得る。我々が孤立鎖各要素の運動を考える時，Zimm に従って[5]，流体力学的相互作用，弾性力，拡散力などをとり入れなければならないから，それがいかに複雑にからみあって作用力 $F^{(i)\kappa}$ をつくっているかを考えていって，(3.22) の形の対応をみつけ，(3.2) に帰着させることを考えていかなければならない。

§4. 統計力学的考察との対応

さて，統計力学的考察との対応関係で本質的なことは，各要素の流体速度に対する相対速度の抽出とそれをひき起す作用力の規定であり，これは文献 3) での相対的変形速度と同様の考え方に帰着する。そこで (3.2) に於て要素ベクトル $\mathbf{X}^{(i)}$ についての形式に書き直す方が便利なので，(κ) 一座標についての総

和をとって，

$$\ddot{\mathbf{X}}^{(i)}+\sum_{(k)}\Gamma^{(i)}_{(k)(i)}\dot{\mathbf{X}}^{(i)}\dot{\mathbf{X}}^{(k)}+\Gamma^{(i)}_{(i)}\dot{\mathbf{X}}^{(i)}=\mathbf{F}^{(i)} \tag{4.1}$$

と表わすことにする。ところで，相対速度というのは，(i) 一要素の位置での流速を $\mathbf{V}^{(i)}$ とすると，

$$\mathbf{V}^{(i)}-\dot{\mathbf{X}}^{(i)}\equiv\triangle\mathbf{V}^{(i)} \tag{4.2}$$

のことであり，[4] 前論文[3] と同じく外部変形を $\mathbf{B}^{(i)}$（$\equiv \mathrm{B}^{(i)\kappa}_{(i)i}$），相対的変形を $\mathbf{C}^{(i)}$（$\equiv \mathrm{C}^{(i)\kappa}_{(i)i}$）とおくと，全変形 $\mathbf{A}^{(i)}$（$\equiv \mathrm{A}^{(i)\kappa}_{(i)i}$）は

$$\mathbf{A}^{(i)}=\mathbf{B}^{(i)}+\mathbf{C}^{(i)} \tag{4.3}$$

と表わされ，これより，

$$\dot{\mathbf{X}}^{(i)}=\dot{\mathbf{A}}^{(i)}\mathbf{A}_{(i)}\mathbf{X}^{(i)}\equiv(\dot{\mathbf{B}}^{(i)}\mathbf{B}_{(i)}+\dot{\boldsymbol{\tau}}^{(i)}\boldsymbol{\tau}_{(i)})\,\mathbf{X}^{(i)} \tag{4.4}$$

の如く計算される。但し $\mathbf{A}_{(i)}$, $\mathbf{B}_{(i)}$ などは $\mathbf{A}^{(i)}$, $\mathbf{B}^{(i)}$ などの逆ベクトルであり，$\boldsymbol{\tau}^{(i)}$ は文献 3）と同じく $\mathbf{B}^{(i)}$ によるもの以外のすべての相対的変形をまとめたものである。従って

$$\mathbf{V}^{(i)}\equiv\dot{\mathbf{B}}^{(i)}\mathbf{B}_{(i)}\mathbf{X}^{(i)} \tag{4.5}$$

とおくと，相対速度は

$$\triangle\mathbf{V}^{(i)}=-\dot{\boldsymbol{\tau}}^{(i)}\boldsymbol{\tau}_{(i)}\mathbf{X}^{(i)} \tag{4.6}$$

とおけ，文献 4）の表現と一致する。この時，(i) 一要素に働く力のうち粘性抵抗力 $\boldsymbol{\eta}^{(i)}$ は，いわゆる Oseen の式[5),6)] により，

$$\left.\begin{aligned}\zeta\,(\dot{\mathbf{X}}^{(i)}-\mathbf{V}'^{(i)})&=\boldsymbol{\eta}^{(i)}\\ \mathbf{V}'^{(i)}&=\mathbf{V}^{(i)}+\sum_{(j)\neq(i)}\mathrm{T}^{(i)}_{(j)}\boldsymbol{\eta}^{(j)}\end{aligned}\right\} \tag{4.7}$$

で与えられる。但し，ζ は各要素の粘性抵抗係数，$T_{(j)}^{(i)}$ は (j) ー要素から (i) ー要素への流体力学的相互作用の大きさを表わす係数で，非線型性を代表する。又，$\mathbf{V}'^{(i)}$ は (i) ー要素の位置で，流速が他要素の存在のために乱されることを表わしている。(4.7) は

$$\zeta(\dot{\mathbf{X}}^{(i)}-\mathbf{V}^{(i)})=\sum_{(j)}Z_{(j)}^{(i)}\boldsymbol{\eta}^{(j)}\,;\,Z_{(j)}^{(i)}\equiv\delta_{(j)}^{(i)}+\zeta T_{(j)}^{(i)} \tag{4.8}$$

とも表わせる。一方，$\boldsymbol{\eta}^{(i)}$ につりあうべき力は結合のバネ弾性力 $\widetilde{\mathbf{f}}^{(i)}$ と拡散力 $\widetilde{\mathbf{P}}^{(i)}$ であると考えると，

$$\zeta\sum_{(j)}\zeta_{(j)}^{(i)}(\dot{\mathbf{X}}^{(j)}-\mathbf{V}^{(j)})=\sum_{(j)}R_{(j)}^{(i)}\widetilde{\mathbf{f}}^{(j)}+\widetilde{\mathbf{P}}^{(i)} \tag{4.9}$$

とかける。[4), 5)] $\zeta_{(j)}^{(i)}$ は粘性抵抗係数テンソルだが，実は $Z_{(j)}^{(i)}$ の逆テンソルであり，$\zeta_{(j)}^{(i)}\equiv\delta_{(j)}^{(i)}-\frac{1}{\zeta}T_{(j)}^{-1(i)}$ とおいておく。又，$R_{(j)}^{(i)}$ は，いわゆる Rouse－matrix である。我々は，この (4.8)，(4.9) と (3.21) を結びつけるべく考えていかねばならない。まず，(3.21) から慣性項を無視すると

$$\left\{\sum_{(j)}(N_{(j)(i)}^{(i)}-P_{(j)(i)}^{(i)})\dot{\mathbf{X}}^{(j)}\right\}\dot{\mathbf{X}}^{(i)}+(r_{(i)}^{(i)}-P_{(i)}^{(i)})\dot{\mathbf{X}}^{(i)}=\mathbf{f}^{(i)}+\mathbf{P}_0^{(i)} \tag{4.10}$$

とかけるから，これと (4.9) より $\zeta_{(j)}^{(i)}$ を代入して得られるところの

$$\zeta\sum_{(j)}(\delta_{(j)}^{(i)}-\frac{1}{\zeta}T_{(j)}^{-1(i)})(\dot{\mathbf{X}}^{(j)}-\mathbf{V}^{(j)})=\sum_{(j)}R_{(j)}^{(i)}\widetilde{\mathbf{f}}^{(j)}+\widetilde{\mathbf{P}}^{(i)} \tag{4.11}$$

とが同値であると考えることにより対応づけが考えられる。それぞれ左辺と右辺が独立に等しいと考えてやると，まず右辺同志から，

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{f}^{(i)}&\equiv\sum_{(j)}R_{(j)}^{(i)}\widetilde{\mathbf{f}}^{(j)}\\ \mathbf{P}_0^{(i)}&\equiv\widetilde{\mathbf{P}}^{(i)}\end{aligned}\right\} \tag{4.12}$$

とおくと，$\mathbf{f}^{(i)}$ は弾性力，$\mathbf{P}_0^{(i)}$ は拡散力に相当することになる。そして，左辺同志からは $N_{(j)(i)}^{(i)}$ などは他要素からの影響をとり入れることに対応し，$r_{(i)}^{(i)}$

などは(i)一要素自身の性質を表わしていると考えられるから，

$$\left.\begin{aligned} (\mathrm{r}^{(i)}_{(i)} - \mathrm{P}^{(i)}_{(i)}) \dot{\mathbf{X}}^{(i)} &\equiv \zeta (\dot{\mathbf{X}}^{(i)} - \mathbf{V}^{(i)}) \\ (\mathrm{N}^{(i)}_{(j)(i)} - \mathrm{P}^{(i)}_{(j)(i)}) \dot{\mathbf{X}}^{(j)} \dot{\mathbf{X}}^{(i)} &\equiv - \overset{-1}{\mathrm{T}}{}^{(i)}_{(j)} (\dot{\mathbf{X}}^{(j)} - \mathbf{V}^{(j)}) \end{aligned}\right\} \quad (4.13)$$

とおける。（4.13）において，$\mathrm{r}^{(i)}_{(i)}$ や $\mathrm{N}^{(i)}_{(j)(i)}$ は，純物理的な形で最初から導入され，$\mathrm{P}^{(i)}_{(i)}$ や $\mathrm{P}^{(i)}_{(j)(i)}$ はみかけの力の作用としてつけ加えられたものであるから，その意味で本質的な対応としては，まず（4.13）$_1$ においては

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{r}^{(i)}_{(i)} &\equiv \zeta \\ \mathrm{P}^{(i)}_{(i)} \dot{\mathbf{X}}^{(i)} &\equiv \zeta \mathbf{V}^{(i)} \end{aligned}\right\} \quad (4.14)$$

とおくことができる。同様にして（4.13）$_2$ から，

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{N}^{(i)}_{(j)(i)} \dot{\mathbf{X}}^{(i)} &\equiv - \overset{-1}{\mathrm{T}}{}^{(i)}_{(j)} \\ \mathrm{P}^{(i)}_{(j)(i)} \dot{\mathbf{X}}^{(i)} \dot{\mathbf{X}}^{(j)} &\equiv - \overset{-1}{\mathrm{T}}{}^{(i)}_{(j)} \mathbf{V}^{(j)} \end{aligned}\right\} \quad (4.15)$$

とおくことができる。かくして，（4.12），（4.14）及び（4.15）から，実験的データから具体的に接続係数が決定されることとなり，（4.11）と（4.10）の対応ということが，とりもなおさず，物理的方程式のレオノーム幾何学化に結びついてくることにする。尚，文献 3）でのべた相対的変形速度との対応は，例えば，（4.6）より

$$\triangle \mathbf{V}^{(i)} = \left\{\begin{array}{l} -\kappa\,(\mathbf{I}^{(i)}_{(i)} - \mathbf{g}^{(i)}_{(i)}) \mathbf{X}^{(i)}, \quad ^{4)} \\ \text{あるいは} \\ \dfrac{1}{2}\,(\mathbf{G}^{(i)}_{(i)} - \beta\, \mathbf{I}^{(i)}_{(i)}) \mathbf{X}^{(i)} \quad ^{9)} \end{array}\right\} \quad (4.16)$$

などとかける。但し$\mathbf{I}^{(i)}_{(j)}$は単位行列，$\mathbf{g}^{(i)}_{(j)}$は$\{(i)\}$一系の計量，$\mathbf{G}^{(i)}_{(j)}$は鎖の再成確率，βは切断確率に相当するが[9]，今の場合は孤立鎖だから，ある種の複雑な他要素とのからみあいの影響を表わしているといえる。（4.11）の左辺に（4.16）を代入し（4.13）を更に分解して考えていけば，又別の対応も考えられるが本質的ではないのでここではのべない。

§5. レオロジー方程式についての comments

前節にのべた形式では，各要素の番号づけが explicit に表わされ，それに従って，この$\{(i)\}$一系空間自体の構成が，通常の rheonomic geometry と同様に行なわれることは明らかである。その時，計量は

$$\mathbf{g}_{(i)(j)} \equiv \mathbf{A}_{(i)} \mathbf{A}_{(j)} \tag{5.1}$$

などの Diadic 形式にかかれ，レオロジー方程式，即ち応力一変形一時間関係式を求めるためには，計量の時間的変化を求めなければならない。そして，文献 3）と同様に，（4.3），（4.4）を考慮に入れることにより，それは

$$\dot{\mathbf{g}}_{(i)(j)} = \dot{\mathbf{B}}_{(i)} \mathbf{B}_{(j)} + \dot{\mathbf{r}}_{(i)} \mathbf{r}_{(j)} \tag{5.2}$$

と表わされる。（4.16）を考えた時の仮定は

$$\dot{\mathbf{r}}_{(i)} \mathbf{r}^{(j)} = \left\{ \begin{array}{l} -\kappa\left(\mathbf{I}^{(j)}_{(i)} - \mathbf{g}^{(j)(\ell)} \mathbf{I}_{(\ell)(i)}\right) \\ \text{あるいは} \\ \frac{1}{2}\left(\mathbf{G}_{(i)(\ell)} \mathbf{g}^{(\ell)(j)} - \beta\, \mathbf{I}^{(j)}_{(i)}\right) \end{array} \right\} \tag{5.3}$$

とかける。更に応力一変形関係を文献 4）の如く

$$\sigma_{(j)(i)} = \lambda(t)\, \mathbf{g}_{(j)(i)} \tag{5.4}$$

などと仮定してやれば，この時間微分は（5.3）$_1$を考慮して，

$$\dot{\sigma}_{(j)(i)} = \frac{\dot{\lambda}(t)}{\lambda(t)} \sigma_{(j)(i)} + \left(\dot{\mathbf{B}}_{(j)} \mathbf{B}^{(\ell)} \sigma_{(\ell)(i)} + \sigma_{(j)(\ell)} \dot{\mathbf{B}}_{(i)} \mathbf{B}^{(\ell)}\right)$$

$$-2\kappa\left(\sigma_{(j)(i)}-\lambda(t)\mathbf{I}_{(j)(i)}\right) \tag{5.5}$$

とかかれ，以下文献 3）と同様の議論ができることとなる。今改めて，(i) 一要素自身に働く応力を $\sigma_{(i)}\equiv\sigma_{(i)(i)}$ とおき，それに対応する $\lambda(t)$ を $\underset{(i)}{\lambda}(t)$，$\mathbf{g}_{(i)}\equiv\mathbf{g}_{(i)(i)}$，$\mathbf{I}_{(i)}\equiv\mathbf{I}_{(i)(i)}$ とおいてやって，（5.4）を

$$\sigma_{(i)}=\lambda_{(i)}(t)\,\mathbf{g}_{(i)}(t) \tag{5.6}$$

とかくと，（5.5）に対応して，

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}_{(i)}(t)&=\frac{\dot{\underset{(i)}{\lambda}}(t)}{\underset{(i)}{\lambda}(t)}\sigma_{(i)}+2\left(\dot{\mathbf{B}}_{(i)}\mathbf{B}^{(i)}\right)\sigma_{(i)}\\&\quad-2\underset{(i)}{\kappa}\left(\sigma_{(i)}-\underset{(i)}{\lambda}(t)\mathbf{I}_{(i)}\right)\end{aligned} \tag{5.7}$$

とかきなおすことができる。これは又，

$$\left.\begin{aligned}&\dot{\sigma}_{(i)}(t)-2\left(\dot{\mathbf{B}}_{(i)}\mathbf{B}^{(i)}\right)\sigma_{(i)}=-\frac{1}{\tau_{(i)}}\left(\sigma_{(i)}-\underset{(i)}{\ell}\,\mathbf{I}_{(i)}\right)\\&\text{但し}\left(\begin{aligned}&\frac{1}{\tau_{(i)}}\equiv2\underset{(i)}{\kappa}-\frac{\dot{\underset{(i)}{\lambda}}(t)}{\underset{(i)}{\lambda}(t)}\\&\underset{(i)}{\ell}\equiv2\underset{(i)}{\kappa}\,\underset{(i)}{\lambda}(t)\,\underset{(i)}{\tau}\end{aligned}\right.\end{aligned}\right\} \tag{5.8}$$

ともかけ，文献 4）の正規化された量についての方程式と同等なことがわかり，かくして，固有 mode 分解への移行が実際的に行なわれることとなる。但し，$\underset{(i)}{\tau}$ は (i) − mode の固有時間とみなせ，$\underset{(i)}{\ell}$ は (i) − mode の固有長（結合ベクトルの長さ）に相当し，$\underset{(i)}{\ell}/\underset{(i)}{\tau}$ は固有圧力を与えることがわかる。又，定常で $\dot{\underset{(i)}{\lambda}}/\underset{(i)}{\lambda}=0$ の時は $\underset{(i)}{\tau}=\dfrac{1}{2\underset{(i)}{\kappa}}$，$\underset{(i)}{\ell}=\underset{(i)}{\lambda}$ に帰着し，（5.3），（5.4）の仮定が固有 mode 分解で重要な意味をもってくることが示唆されている。

§6. 結 び

孤立鎖各要素の運動状態は，二次の order の道の幾何学により，力学系の運動方程式と同等に表わされることとなった。そして，純物理的方程式からレオノーム幾何学に移行することが示され，統計力学的考察との対応によって作用力の幾何学的対応が示された。文献 1)，2) の方針に立って，この段階での議論を更にレオノーム幾何学的考察へおしすすめることも可能になったが，具体的現象に則して考えていきたい。

もう一つ，モデル的に考えられることは，このように孤立鎖を各要素毎に分解して着目するのではなくて，全体として例えば一つの糸まり状粒子とみなしてしまう立場があることである。[10)] そのモデルは，一般に連続体や粒体力学に於て用いられているところであり，内部回転などの内部自由度が非ホロノーム性を現出させると考えることによって，前論文[1), 2), 3)]の方法で把握されることがわかるが，詳しいことは後にゆずりたい。

§7。参考文献

1) 池田 恵， 物性研究， 12 (1969)，117.

2) 池田 恵， 物性研究， 12 (1969)，178.

3) 池田 恵， 物性研究， 12 (1969)，233.

4) S.Hayashi, J.Phys. Soc. Japan, 18 (1963), 131.

5) B.H.Zimm, J.Chem. Phys., 24 (1956), 269.

6) J.J.Erpenbeck & J.G.Kirkwood, J.Chem. Phys., 29 (1958), 909

7) T.Suguri, J.Math. Soc. Japan, 4 (1952), 231.

8) D.W.Sciama, Recent Developments in General Relativity. Pergamon Press (1962), 415.

9) M.Yamamoto, J.Phys. Soc. Japan, 11 (1956), 413.

10) P.Debye, J.Chem. Phys., 14 (1946), 636.